Universidad Simón Bolívar

División de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

TF3341: Reactores químicos

Preparaduría #6: Reactores no isotérmicos en estado estacionario

Profesores(as): Daysi Rojas y Julia Guerra.

Preparador: Carlos Escalona (contacto: **ceea01@gmail.com**).

Trimestre: Septiembre – Diciembre 2017

Secciones: 1 y 2

Sartenejas, 27 de noviembre del 2017.

Primer ejercicio: en un reactor FPI no adiabático de 1000 L se llevan a cabo las siguientes reacciones elementales e irreversibles en fase gas: $A \rightarrow B \rightarrow C$. La alimentación del reactor consta de 150 mol/s de A con una presión de 1000 kPa y una temperatura de 300 K. El reactor tubular consta de una chaqueta de calentamiento, la cual utiliza como fluido vapor de alta presión a 200°C con un coeficiente de transferencia de calor de Ua=20 kJ/m^3sK. Se sabe además que se desea mantener la salida del reactor a 400 K.

a) **Determine las expresiones necesarias para obtener el valor de las conversiones y el perfil de temperatura del reactor.**
b) **¿Qué sucedería si la chaqueta de calentamiento dejase de funcionar?**
c) **¿Cómo cambiarían las expresiones si se utiliza un TAC en vez de un FPI del mismo volumen?**
d) **¿Cómo podría aumentar la conversión a la salida del TAC?**

Datos adicionales: $k_{0\text{-}300K}$=9,32x10^{10} L/mols, $k_{0\text{-}300K}$=7,50x10^4 L/mols, EA_1=93 kJ/mol, EA_2=45 kJ/mol, ΔH_{rxn1}(300K)=100 kJ/mol, ΔH_{rxn2}(300K)=-95kJ/mol, Cp_A=130 J/molK, Cp_B=80 J/molK, Cp_C=58 J/molK

Solución: en principio, describimos la reacción química en la tabla estequiométrica.

Especie	Inicial	Cambio	Final
A	F_{A0}	$-X_1F_{A0}$	$F_{A0}(1-X_1)$
B	0	$X_1F_{A0}-X_2F_{A0}$	$F_{A0}(X_1-X_2)$
C	0	X_2F_{A0}	$F_{A0}X_2$
Total			$\mathbf{F_{A0}}$

De igual manera, planteamos las expresiones de velocidad de reacción para cada compuesto.

$$\mathbf{r_A = -k_1C_A} \qquad \mathbf{r_B = k_1C_A - k_2C_B} \qquad \mathbf{r_B = k_2C_B}$$

Por otra parte, dado que estamos en fase gas, debemos encontrar las expresiones para las concentraciones, según:

$$\mathbf{C_A} = \frac{C_{A0}(\theta_A - X_1)}{(1+\varepsilon X_1)}\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right) = \mathbf{C_{A0}}\frac{\mathbf{(1-X_1)}}{\mathbf{(1+X_1)}}\left(\frac{\mathbf{T_0}}{\mathbf{T}}\right)$$

$$\mathbf{C_B} = y_B\left(\frac{P}{RT}\right) = \left(\frac{F_B}{F_T}\right)\left(\frac{P}{RT}\right) = \left(\frac{F_{A0}(X_1 - X_2)}{F_{A0}}\right)\left(\frac{P}{RT}\right) = \mathbf{(X_1 - X_2)}\left(\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{RT}}\right)$$

Debido a que se está realizando un análisis de un reactor tubular no isotérmico, se debe considerar el efecto de la temperatura en la constante cinética, según:

$$\mathbf{k\,(T) = k_c(T_{ref})\,exp}\left(\frac{\mathbf{-EA}}{\mathbf{R}}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T_{ref}}}\right)\right)$$

Aplicado a las reacciones de estudio, tenemos que:

$$\mathbf{k_1(T)} = 9{,}32\mathrm{x}10^7\,\exp\left(\frac{-93\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}{0{,}008314\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{molK}}}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right) = \mathbf{9,32x10^7\,exp}\left(\mathbf{-1,12x10^4}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{300}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}\right)\right)$$

$$\mathbf{k_2(T)} = 75\,\exp\left(\frac{-45\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}{0{,}008314\,\frac{\mathrm{kJ}}{molK}}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right) = \mathbf{75\,exp}\left(\mathbf{-5,41x10^3}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{300}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}\right)\right)$$

Ahora bien, es necesario plantear el balance de masa de dos especies (por tener dos conversiones) para el reactor tubular, utilizando su ecuación de diseño, según:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \Rightarrow \frac{d\left(F_{A0}(1-X_1)\right)}{dV} = -F_{A0}\frac{dX_1}{dV} = -k_1C_A$$

Sustituyendo las expresiones conocidas, tenemos:

$$\frac{dX_1}{dV} = \frac{1}{F_{A0}}\left(9{,}32\mathrm{x}10^7\,\exp\left(-1{,}12\mathrm{x}10^4\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right)\right)C_{A0}\frac{(1-X_1)}{(1+X_1)}\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

Ahora, sustituyendo los valores numéricos respectivos, llegamos a:

$$\frac{\mathbf{dX_1}}{\mathbf{dV}} = \mathbf{7,46x10^7\,exp}\left(\mathbf{-1,12x10^4}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{300}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}\right)\right)\frac{\mathbf{(1-X_1)}}{\mathbf{(1+X_1)}}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}\right)\ \mathbf{(I)}$$

Similarmente para C,

$$\frac{dF_c}{dV} = r_c \Rightarrow \frac{d(F_{A0}X_2)}{dV} = F_{A0}\frac{dX_2}{dV} = k_2C_B$$

Sustituyendo las expresiones conocidas, tenemos:

$$\frac{dX_2}{dV} = \frac{1}{F_{A0}}\left(75\exp\left(-5{,}41x10^3\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)\right)(X_1 - X_2)\left(\frac{P}{RT}\right)$$

Ahora, sustituyendo los valores numéricos respectivos, llegamos a:

$$\mathbf{\frac{dX_2}{dV} = 60,14\exp\left(-5,41x10^3\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)(X_1 - X_2)\left(\frac{1}{T}\right)\ (II)}$$

Una vez hecho esto, se procede a plantear el balance de energía para el reactor, según:

$$\frac{dE}{dt} = \sum Q - \sum W + \sum F\left(H + E_c + E_p\right)_{I0} - \sum F\left(H + E_c + E_p\right)_{I}$$

Sabiendo que estamos en estado estacionario, que el reactor no realiza trabajo y que los cambios en energía cinética y potencial son despreciables, llegamos a:

$$0 = \sum Q + \sum F\,(H)_{I0} - \sum F\,(H)_{I}$$

Sabiendo además que:

$$\sum F\,(H)_{I0} - \sum F\,(H)_{I} = -F_{A0}\int_{T_1}^{T_2}\sum_{i=1}^{n}\theta_i\,Cp_i dT - \sum_{i=1}^{n}\left(r_i \Delta H_{rxni}(T)\right)$$

Además, para la chaqueta de calentamiento de un FPI tenemos que:

$$Q = U_a(T_a - T)$$

Por lo que al diferenciar, nos queda para el FPI:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_a(T_a - T) + r_{A1}\Delta H_{rxn1}(T) + r_{A2}\Delta H_{rxn2}(T)}{\sum_{i=1}^{n} F_i\,Cp_i}$$

En donde:

$$\Delta H_{rxn1}(T) = \Delta H^0{}_{rxn1}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T}\Delta Cp dT = 100\,\frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_{rxn2}(T) = \Delta H^0{}_{rxn2}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T}\Delta Cp dT = -95\,\frac{kJ}{mol}$$

Sustituyendo las expresiones conocidas en el balance de energía para el FPI tenemos que:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_a(T_a - T) - k_1 C_A \Delta H_{rxn1}(T) + k_2 C_B \Delta H_{rxn2}(T)}{F_A Cp_A + F_B Cp_B + F_C Cp_C}$$

Evaluando numéricamente,

$$\frac{dT}{dV} = \frac{20\,\frac{kW}{m^3K}(473{,}15 - T) - 1{,}12x10^{10}\exp\left(-1{,}12x10^4\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)\frac{(1-X_1)}{(1+X_1)}\left(\frac{1}{T}\right) + 8{,}57x10^5\exp\left(-5{,}41x10^3\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)(X_1 - X_2)\left(\frac{1}{T}\right)}{19{,}5(1 - X_1) + 12(X_1 - X_2) + 8{,}7X_2}$$

Por lo tanto, al resolver simultáneamente las ecuaciones I y II junto al balance de energía descrito previamente, se obtiene el valor de las conversiones respecto al valor de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

¿Qué pasaría si la chaqueta de calentamiento deja de funcionar?: al sufrir un desperfecto la chaqueta, tendríamos que no habría transferencia de calor a través de ella y por lo tanto el FPI sería en principio adiabático, lo que modificaría el balance de energía según:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_{A1}\Delta H_{rxn1}(T) + r_{A2}\Delta H_{rxn2}(T)}{\sum_{i=1}^{n} F_i\, Cp_i}$$

Que resultaría en:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-1{,}12x10^{12}\exp\left(-1{,}12x10^{4}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)\frac{(1-X_1)}{(1+X_1)}\left(\frac{1}{T}\right) + 8{,}57x10^{5}\exp\left(-5{,}41x10^{3}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)(X_1-X_2)\left(\frac{1}{T}\right)}{19{,}5(1-X_1) + 12(X_1-X_2) + 8{,}7X_2}$$

Ecuación que debe ser resuelta en conjunto con las ecuaciones I y II para obtener valores diferentes de conversión respecto a la temperatura. Vale la pena estudiar con una gráfica comparativa el comportamiento del reactor con y sin la chaqueta, sin embargo, se puede inferir que si necesita la chaqueta es debido a que la reacción se lleva a cabo a una determinada temperatura (para entregar los productos a 400 K), de no suministrársela, puede que las reacciones no se efectúen o que se alcancen conversiones menores debido a que la reacción necesita mantener la temperatura constante.

Para el TAC: en primer lugar, debemos escribir las ecuaciones de balance de masa a través de las ecuaciones de diseño, según:

$$0 = F_{A0} - F_A + r_A V$$

Que al sustituir las expresiones correspondientes, nos deja:

$$0 = F_{A0} - F_{A0}(1-X_1) - k_1 C_A V$$

$$0 = F_{A0}(X_1) - k_1(T_{ref})\exp\left(\frac{-EA_1}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}}-\frac{1}{T}\right)\right)C_{A0}\frac{(1-X_1)}{(1+X_1)}\left(\frac{T_0}{T}\right)V$$

Sustituyendo los valores numéricos,

$$\mathbf{0 = 150X_1 - 1{,}12x10^{10}\exp\left(-1{,}12x10^{4}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right)\frac{(1-X_1)}{(1+X_1)}\left(\frac{1}{T}\right)\ (III)}$$

Similarmente para C,

$$0 = -F_C + r_C V$$

Que al sustituir las expresiones correspondientes, nos deja:

$$0 = F_{A0}(X_2) + k_2 C_B V$$

$$0 = F_{A0}(X_2) + k_2(T_{ref})\exp\left(\frac{-EA_2}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right)(X_1 - X_2)\left(\frac{P}{RT}\right)V$$

Sustituyendo los valores numéricos,

$$\mathbf{0 = 150}(X_2) + \mathbf{9020,92\,exp}\left(\mathbf{-5,41x10^3}\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{300}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}\right)\right)(X_1 - X_2)\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}\right)\ (\mathbf{IV})$$

Ahora, es necesario plantear el balance de energía para el TAC según:

$$0 = \sum Q + \sum F\,(H)_{A0} - \sum F\,(H)_A$$

$$\sum F\,(H)_{A0} - \sum F\,(H)_A = -F_{A0}\int_{T_1}^{T_2}\sum_{i=1}^{n}\theta_i\,Cp_i dT - \sum_{i=1}^{n}\left(r_i\Delta H_{rxni}(T)\right)V$$

Por lo que obtenemos:

$$0 = Q - F_{A0}\int_{T_1}^{T_2}\sum_{i=1}^{n}\theta_i\,Cp_i dT - \sum_{i=1}^{n}\left(r_i V\Delta H_{rxni}(T)\right)V$$

Específicamente,

$$0 = U_a(T_a - T)V - F_{A0}(T - T_{ref})(Cp_A\theta_A + Cp_B\theta_B + Cp_C\theta_C) + k_1C_A\Delta H_{rxn1}(T)V - k_2C_B\Delta H_{rxn2}(T)V$$

Como no entra nada de B y C al sistema, tenemos que:

$$0 = U_a(T_a - T)V - F_{A0}(T - T_{ref})(Cp_A\theta_A) + k_1C_A\Delta H_{rxn1}(T)V - k_2C_B\Delta H_{rxn2}(T)V$$

Que se reduce a:

$$0 = U_a(T_a - T)V - F_{A0}Cp_A(T - T_{ref}) + k_1C_A\Delta H_{rxn1}(T)V - k_2C_B\Delta H_{rxn2}(T)V$$

Sustituyendo las expresiones y valores conocidos,

$$\mathbf{0 = 20\frac{kW}{K}(473,15 - T) - 19,5\frac{kJ}{K}(T - 300) + 1,12x10^{12}\,exp\left(-1,12x10^4\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right)\frac{(1 - X_1)}{(1 + X_1)}\left(\frac{1}{T}\right)}$$
$$\mathbf{+\,8,57x10^5\,exp\left(-5,41x10^3\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right)(X_1 - X_2)\left(\frac{1}{T}\right)\ (V)}$$

Resolviendo simultáneamente las expresiones III, IV y V se obtienen los valores de conversión y temperatura a la salida del TAC.

Valdría la pena encontrar el valor de la temperatura de alimentación óptima y posteriormente repetir los cálculos con ese nuevo valor de T_0 para así ver qué influencia tendría sobre la conversión, pero se infiere que debe ser positiva dicha influencia, puesto que si se alimenta el compuesto A con una temperatura adecuada, puede que los requerimientos energéticos de la chaqueta disminuyan o no sean necesarios.

Se agradece la notificación de errores y envío de comentarios.

Carlos E. Escalona A.

Ing. Química USB.